

STN Karlsruhe

L1 ANSWER 1 OF 1 WPIDS COPYRIGHT 2004 THE THOMSON CORP on STN
AB DE 19534922 C UPAB: 19970320

Prodn. of trichlorosilane comprises reducing tetrachlorosilane in a fluidised bed reactor contg. Si particles, in which a reaction gas contg. H₂ and tetrachlorosilane is passed through the fluidised bed to react with the Si particles and produce a product gas contg. trichlorosilane. The product gas can be removed from the reactor. The novelty is that the Si particles are heated by microwaves to 300-1100 deg.C. A process for producing pure Si is also claimed.

USE - The process is used to clean appts. used in the mfr.of polycrystalline Si from unwanted Si deposits.

ADVANTAGE - Conversion rate is increased.

Dwg.0/0

THIS PAGE BLANK (USPTO)

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Patentschrift
10 DE 195 34 922 C 1

51 Int. Cl.⁸:
C 01 B 33/04
// C30B 29/06

21 Aktenzeichen: 195 34 922.9-41
22 Anmeldetag: 21. 9. 95
43 Offenlegungstag: —
45 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 20. 2. 97

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

73 Patentinhaber:
Wacker-Chemie GmbH, 81737 München, DE

72 Erfinder:
Grießhammer, Rudolf, Dipl.-Chem. Dr., 84503
Altötting, DE; Köppl, Franz, Dipl.-Ing., 84567 Erlbach,
DE; Schreieder, Franz, Dipl.-Ing., 84367 Tann, DE

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:
DE-AS 19 35 895
US 45 26 769
JP 59-45 919 A. In: Patents Abstr. of Japan, Sekt. C,
Vol. 8(1984) Nr. 134 (C-230);
JP 57-1 40 312 A. In: Patents Abstr. of Japan, Sekt. C,
Vol. 6(1982) Nr. 239(C-137);
JP 57-1 40 311 A. In: Patents Abstr. of Japan, Sekt. C,
Vol. 6(1982) Nr. 239(C-137);

54 Verfahren zur Herstellung von Trichlorsilan und Silicium

57 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Trichlorsilan durch Reduktion von Tetrachlorsilan in einem Fließbett-Reaktor. Das Verfahren umfaßt die folgenden Schritte:

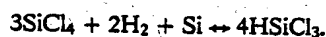
- a) im Reaktor wird ein Fließbett aus Silicium-Partikeln eingerichtet;
- b) die Silicium-Partikel werden durch Einstrahlen von Mikrowellenstrahlung in den Reaktor auf eine Temperatur von 300 bis 1100°C erhitzt;
- c) ein Tetrachlorsilan und Wasserstoff enthaltendes Reaktionsgas wird durch das Fließbett geleitet und mit den Silicium-Partikeln zur Reaktion gebracht, wobei ein Produktgas entsteht, das Trichlorsilan enthält und
- d) das Produktgas wird aus dem Reaktor entfernt.

DE 195 34 922 C 1

DE 195 34 922 C 1

Gegenstand der Erfindung ist die Herstellung von Trichlorsilan durch Reduktion von Tetrachlorsilan in einem Fließbett-Reaktor und daraus hergestelltes Silicium.

Tetrachlorsilan ist eine chemische Verbindung, die insbesondere bei der Abscheidung von Reinstsilicium durch thermische Zerlegung von Trichlorsilan entsteht. Sie fällt auch als Nebenprodukt bei der Herstellung von Trichlorsilan an, das durch Umsetzung von Chlorwasserstoff und Silicium im Fließbett-Reaktor gewonnen wird. Große Mengen des industriell erzeugten Tetrachlorsilans werden für die Reinstsilicium-Produktion zu Trichlorsilan reduziert. Gemäß der US-4,526,769 wird das Verfahren in einem Fließbett-Reaktor durchgeführt, wobei die folgende, reversible Reaktionsgleichung angesetzt ist:



In der Patentschrift ist angegeben, daß der Umsatz von Tetrachlorsilan insbesondere von der Reaktionstemperatur, dem eingestellten Verhältnis von Tetrachlorsilan zu Wasserstoff und der Anwesenheit eines Katalysators aus Kupferchlorid abhängig ist.

In der deutschen Auslegeschrift 1 935 895 wird ein Verfahren zur Herstellung von Trichlorsilan beansprucht, bei dem ein Gemisch von Tetrachlorsilan und Wasserstoff in Gegenwart von Silicium oder siliciumhaltigen Metallen als Chlorwasserstoff bindendes Mittel bei Temperaturen von 700 bis 1400°C umgesetzt wird.

In den Patents Abstracts of Japan Sekt. C Vol. 8 (1984) Nr. 134 (C-230), die sich auf die JP-59-45919A bezieht, ist ein Verfahren zur Herstellung von Trichlorsilan beschrieben, bei dem ein Tetrachlorsilan und Wasserstoff enthaltendes Gasgemisch in einen Fließbett-Reaktor geleitet wird, der mit Silicium-Pulver beladen ist.

In den Patent Abstracts of Japan Sekt. C, Vol. 6 (1982) Nr. 239 (C-137), die sich auf die JP-57-140311 A und JP-57-1403 12 A beziehen, ist ein Verfahren zur Herstellung von Trichlorsilan beschrieben, bei dem ein Tetrachlorsilan und Wasserstoff enthaltendes Gasgemisch in einen Fließbett-Reaktor geleitet wird, der mit Silicium-Partikeln beladen ist. Nicht umgesetztes Tetrachlorsilan, Wasserstoff und Chlorwasserstoff werden vom Produktgas isoliert und in den Fließbett-Reaktor zurückgeleitet.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist, das Verfahren zur Herstellung von Trichlorsilan im Fließbett-Reaktor zu verbessern und eine Umsatzsteigerung zu erzielen sowie hochreines Silicium daraus herzustellen.

Gelöst wird die Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung von Trichlorsilan durch Reduktion von Tetrachlorsilan in einem Fließbett-Reaktor, wobei im Reaktor ein Fließbett aus Silicium-Partikeln eingerichtet wird, und ein Tetrachlorsilan und Wasserstoff enthaltendes Reaktionsgas durch das Fließbett geleitet und mit den Silicium-Partikeln zur Reaktion gebracht wird und ein Produktgas entsteht, das Trichlorsilan enthält, und das Produktgas aus dem Fließbett-Reaktor entfernt wird, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Silicium-Partikel durch Einstrahlen von Mikrowellenstrahlung in den Reaktor auf eine Temperatur von 300 bis 1100°C erhitzt werden.

Die Herstellung von Trichlorsilan gelingt nach dem Verfahren mit verbesserten Umsätzen und niedrigerem Energieaufwand. Auf die Verwendung eines das Pro-

dukt kontaminierenden Katalysators aus Kupferchlorid kann verzichtet werden.

Die Energieersparnis ergibt sich vor allem dadurch, daß die Mikrowellenstrahlung direkt mit den Silicium-Teilchen in Wechselwirkung tritt und sie auf die Reaktionstemperatur aufheizt, ohne daß Reaktorwand und Reaktionsgas miterhitzt werden müssen. Dadurch wird auch das Reaktormaterial geschont, so daß längere Betriebszeiten möglich sind oder an das Reaktormaterial bezüglich dessen Korrosionsbeständigkeit geringere Anforderungen gestellt werden können.

Das Fließbett wird eingerichtet, indem mit einem bestimmten Druck Reaktionsgas oder gegebenenfalls Inertgas oder Wasserstoff von unten durch eine Schüttung der in den Reaktor eingebrachten Silicium-Partikel gepreßt wird. Die Silicium-Partikel werden durch Einstrahlen von Mikrowellen auf die Reaktionstemperatur gebracht. Dieser Vorgang kann gegebenenfalls beschleunigt werden, indem das durch die Schüttung der Silicium-Partikel geleitete Gas vorehitzt ist. Die Konvertierungs-Reaktion setzt ein, wenn die Silicium-Partikel die notwendige Reaktionstemperatur von 300 bis 1100°C, bevorzugt 500 bis 700°C besitzen und Reaktionsgas mit einer Temperatur von 20°C bis 50°C durch die Schüttung geleitet wird.

Die Frequenz der zum Aufheizen eingesetzten Mikrowellenstrahlung beträgt 500 bis 5000 MHz, vorzugsweise 1000 bis 1500 MHz. Der mittlere Durchmesser der in den Reaktor eingebrachten Silicium-Partikel beträgt 50 bis 5000 µm, besonders bevorzugt 500 bis 3000 µm.

Das Reaktionsgas enthält Tetrachlorsilan und Wasserstoff und gegebenenfalls ein, an der Reaktion nicht beteiligtes, Trägergas, beispielsweise Stickstoff oder Argon. Das Mol-Verhältnis Tetrachlorsilan zu Wasserstoff im Reaktionsgas ist 3 : 1 bis 1 : 10, bevorzugt 3 : 2 bis 5 : 3. Bei der Reaktion wird Tetrachlorsilan nicht vollständig umgesetzt, so daß das Produktgas, das den Reaktor verläßt, neben dem gewünschten Trichlorsilan noch Verbindungen des Reaktionsgases enthält. Es ist daher vorgesehen, das Trichlorsilan vom Produktgas zu trennen und das Restgas als Reaktionsgas wieder in den Reaktor zu leiten.

Da Silicium gemäß der oben angegebenen Reaktionsgleichung bei der Reduktion des Tetrachlorsilans verbraucht wird, ist weiterhin vorgesehen, den Siliciumverbrauch kontinuierlich oder absatzweise auszugleichen. Vorzugsweise werden Silicium-Partikel dem Reaktor in Abhängigkeit des reaktionsbedingten Siliciumverbrauchs kontinuierlich zugeführt. Das aus dem Produktgas abgetrennte Trichlorsilan wird vorzugsweise für die Herstellung von Reinstsilicium verwendet, wobei diese Herstellung besonders bevorzugt nach dem Siemens-Prozeß oder nach einem Verfahren erfolgt, das in der US-4,900,411 erstmals beschrieben worden ist.

Die in diesem Patent und in der US-5,382,412 gezeigten Vorrichtungen zur Herstellung von polykristallinem Silicium können prinzipiell auch zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens genutzt werden. Auf sie wird deshalb hiermit ausdrücklich verwiesen. Selbstverständlich sind diese Vorrichtungen im Rahmen des üblichen Könnens eines Fachmanns an die Erfordernisse des Verfahrens anzupassen. Dies beinhaltet beispielsweise den Verzicht auf eine Einrichtung zur Entnahme von Silicium-Partikeln aus dem Reaktor. Als vorteilhaft hat es sich auch erwiesen, wenn der untere Teil des Reaktors, der die Schüttung der Silicium-Partikel aufnimmt, sich konisch verjüngend ausgebildet ist.

Umgekehrt kann die Erfindung auch verwendet werden, um Vorrichtungen zur Herstellung von polykristallinem Silicium von unerwünschten Silicium-Abscheidungen zu reinigen. In diesem Fall wird kein Fließbett benötigt, da die Abscheidungen an die Stelle der Silicium-Partikel treten und das für den Ablauf der Reaktion notwendige Silicium liefern.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Trichlorsilan durch Reduktion von Tetrachlorsilan in einem Fließbett-Reaktor, wobei im Reaktor ein Fließbett aus Siliciumpartikeln eingerichtet wird, und ein Tetrachlorsilan und Wasserstoff enthaltendes Reaktionsgas durch das Fließbett geleitet und mit den Silicium-Partikeln zur Reaktion gebracht wird, und ein Produktgas entsteht, das Trichlorsilan enthält, und das Produktgas aus dem Fließbett-Reaktor entfernt wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Silicium-Partikel durch Einstrahlen von Mikrowellenstrahlung in den Reaktor auf eine Temperatur von 300 bis 1100°C erhitzt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein reaktionsbedingter Verbrauch von Silicium ausgeglichen wird, indem Silicium-Partikel dem Reaktor kontinuierlich zugeführt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Produktgas in Trichlorsilan und ein Restgas getrennt wird und das Restgas als Reaktionsgas in den Reaktor zurückgeführt wird.
4. Verfahren zur Herstellung von Reinstsilicium, dadurch gekennzeichnet, daß anschließend an das Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3 das Produktgas in Trichlorsilan und ein Restgas getrennt wird und das Trichlorsilan in einem Abscheide-Reaktor (CVD-Reaktor) thermisch gespalten wird, wobei elementares Silicium entsteht.

- Leerseite -